

测试·分析

红外光谱和拉曼光谱法研究白炭黑的微观结构

曹翠玲^{1,2}, 姜华波¹

[1. 卓越泰精工(青岛)有限公司, 山东 青岛 266043; 2. 青岛极致创新科技有限公司, 山东 青岛 266043]

摘要:用红外光谱和拉曼光谱分析沉淀法白炭黑和气相法白炭黑的微观结构。结果表明:与气相法白炭黑相比,沉淀法白炭黑表面羟基含量相对较高;未经热处理的沉淀法白炭黑表面覆盖结合水分子,随着处理温度的升高,沉淀法白炭黑表面先失去羟基结合水分子,然后发生羟基缩合反应,直至最后失去所有羟基,形成Si—O—Si网络结构;气相法白炭黑未经热处理时即可明显观察到羟基的存在,且处理温度对其结构影响不明显,这可能是沉淀法白炭黑与气相法白炭黑生产工艺不同造成的。

关键词:沉淀法白炭黑;气相法白炭黑;红外光谱;拉曼光谱;微观结构;羟基

中图分类号:TQ330.38⁺3;O657.33/.37

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)08-0623-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.08.0623



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

白炭黑的化学名称为水合无定形二氧化硅或胶体二氧化硅($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$),是一种白色、无毒、无定形微细粉状物。白炭黑的原始粒径一般为10~40 nm,因其表面含有较多羟基、易吸水而成为聚集的细粒。白炭黑的密度为2.319~2.653 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,熔点为1 750 °C,具有多孔性、比表面积大、高分散性、质轻、化学稳定性好、耐高温、不燃烧、电绝缘性好等特点^[1-3],其主要用作橡胶、塑料、合成树脂以及油漆等产品的填料,也可用作润滑剂和绝缘填充剂。目前全世界70%的白炭黑用于橡胶工业,白炭黑是优良的橡胶补强剂,能改善胶料粘性和抗撕裂性能^[4-7]。因此,白炭黑的性能研究已引起众多学者的兴趣。白炭黑表面有3种羟基^[8],一是孤立的、未受干扰的自由羟基;二是连生的、彼此形成氢键的缔合羟基;三是双生的,即两个羟基连在一个硅(Si)原子上。尽管白炭黑微观结构的相关研究很多,但是试样处理方法不同,测试结果差别很大,可采用固体核磁法、比表面积法、纳米激光粒度仪和电子显微镜等方法 and 仪器分析白炭黑的羟基含量、比表面积、粒径大小和

微观形貌等。

本工作采用红外光谱和拉曼光谱相结合的方法系统分析沉淀法白炭黑和气相法白炭黑经过不同温度热处理后的微观结构变化。

1 实验

1.1 测试试样

沉淀法白炭黑,牌号115MP;气相法白炭黑,牌号AE150,均为市售品。

1.2 主要仪器及条件

Thermo Electron nicoleet iS50型傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司产品,测试条件:分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32,扫描范围 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。

LabRAM HR型激光共聚焦拉曼光谱仪,法国HORIBA公司产品,激光光源 532 nm,物镜 $\times 50\text{LWD}$,针孔 100,曝光时间 60 s,累计采集次数 10。

SmartLab9KW型X射线衍射(XRD)仪,日本理学公司产品。

作者简介:曹翠玲(1978—),女,河南开封人,卓越泰精工(青岛)有限公司高级工程师,硕士,主要从事橡胶材料的分析检测工作。

E-mail:litass@126.com

引用本文:曹翠玲,姜华波.红外光谱和拉曼光谱法研究白炭黑的微观结构[J].橡胶工业,2022,69(8):623-628.

Citation: CAO Cuiling, JIANG Huabo. Study on microstructure of silica by infrared spectrum and Raman spectrum[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(8): 623-628.

1.3 试验方法

1.3.1 红外光谱测试

(1) 溴化钾分散法。取适量白炭黑放入玛瑙坩埚中,加入少量的溴化钾分散,研磨压片,先在常温下测试试样红外光谱,然后将试样放入坩埚,在马弗炉中设定温度下加热一段时间后取出,立即进行红外光谱测试。

(2) 白炭黑直接压片法。分散时不添加溴化钾,其余步骤与(1)相同。

1.3.2 拉曼光谱测试

取适量白炭黑放入玛瑙坩埚中研磨、压片,先在常温下测试试样拉曼光谱,然后将试样放入坩埚中,在马弗炉中设定温度下加热一段时间后取出,立即进行拉曼光谱测试。

2 结果与讨论

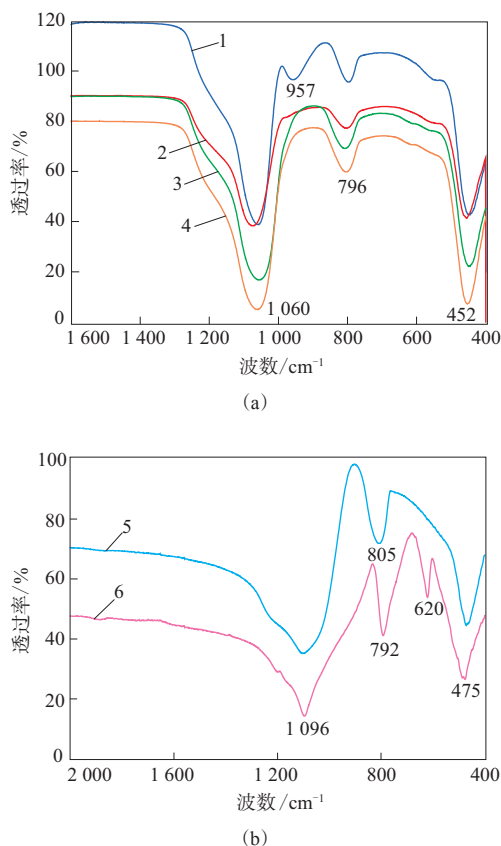
2.1 沉淀法白炭黑红外光谱

溴化钾分散沉淀法白炭黑的红外光谱见图1。

由图1可以看出:未经过热处理的沉淀法白炭黑主要特征峰位于 $1\ 060$ 、 957 、 796 和 452 cm^{-1} 处,其中 452 、 796 和 $1\ 060\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰归属为 Si-O-Si 对称伸缩振动峰, 957 cm^{-1} 处特征峰表征 $\text{Si-O-H}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 结构,即孤立羟基上结合有水分子;经过 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 957 cm^{-1} 处特征峰消失,这说明孤立羟基上的结合水分子很容易失去;试样经过 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后,白炭黑 $1\ 096$ 、 792 和 475 cm^{-1} 处网络结构特征峰变得尖锐,且在 620 cm^{-1} 处出现新的特征峰,推测试样几乎完全失去羟基,形成 Si-O-Si 网络结构(类似石英的结构)。

直接压片沉淀法白炭黑的红外光谱见图2。

由图2可以看出,未经热处理的沉淀法白炭黑在 $3\ 400\sim 3\ 760\text{ cm}^{-1}$ 范围出现1个宽峰,归属为总羟基及羟基表面吸附水分子的特征吸收峰。由此可知,沉淀法白炭黑特别容易吸水,因为无定型白炭黑的表面是高度无序的,因此无法期望羟基的有序排列,无定型白炭黑表面可能被孤立羟基或/和连生羟基覆盖,即白炭黑表面是完全羟基化的,白炭黑只要暴露在水中,由于氢键作用即发生水合作用。当试样经过 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后,白炭黑表面失去部分结合水,出现 $3\ 746\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰归属为孤立羟基伸缩振动峰,这也表明孤立羟基结合



1—未热处理;热处理温度/ $^\circ\text{C}$: 2—100; 3—500; 4—800; 5—900; 6—1 000。

图1 溴化钾分散沉淀法白炭黑的红外光谱
Fig.1 Infrared spectra of precipitated silica by KBr dispersion

水分子相对容易失去,孤立羟基特征峰优先显现出来;随着处理温度升高,羟基表面的结合水分子逐渐失去, $3\ 746$ 、 $3\ 667$ 、 $3\ 592$ 和 $3\ 486\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰显现出来,其中 $3\ 667\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰表征表面水分子与硅羟基氢键间的相互作用, $3\ 592$ 和 $3\ 486\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰表征硅羟基与水分子的氢键作用; $1\ 982$ 、 $1\ 872$ 和 $1\ 625\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰归属为白炭黑的骨架振动倍频峰, $3\ 746\text{ cm}^{-1}$ 处孤立羟基特征峰强度随着处理温度的升高越来越大,当处理温度达到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $3\ 746\text{ cm}^{-1}$ 处孤立羟基特征峰最强,然后随着处理温度的进一步升高而减弱,同时 $3\ 400\sim 3\ 760\text{ cm}^{-1}$ 范围内吸收峰强度也逐渐减小。当试样经过 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后,孤立羟基特征峰消失,表明白炭黑表面的羟基完全失去。

J. B. PERI等^[9]最早提出白炭黑是否存在双生羟基的问题。F. H. V. CAUWELAERT等^[10]认为白

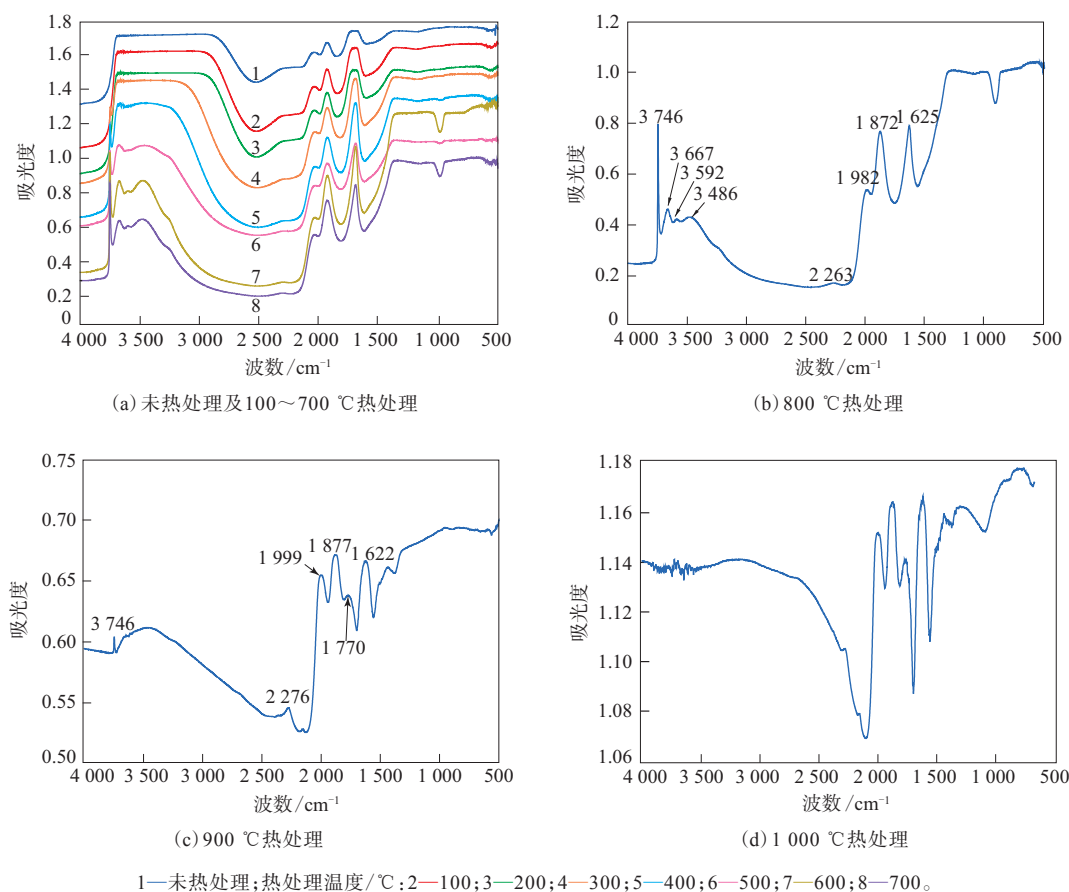


图2 直接压片沉淀法白炭黑的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of precipitated silica by direct compression

炭黑自由羟基的伸缩振动峰 $3\,745\text{ cm}^{-1}$ 包含孤立羟基和双生羟基两个部分。B. A. MORROW等^[11]质疑F. H. V. CAUWELAERT等的拟合技术,认为白炭黑红外光谱的 $3\,745\text{ cm}^{-1}$ 特征峰确实包含两部分,但低波数肩部归属为一对相邻孤立硅羟基,它们之间的距离足够远,不会产生氢键强相互作用。P. HOFFMANN等^[12]利用高分辨率傅里叶转换红外光谱研究了相同的红外振动,得出了低波数的肩部确实应该归因于双生硅羟基。

在核磁共振波谱学的研究中发现同样的问题。白炭黑 ^{29}Si -核磁共振谱显示了一个明显的归属为双生硅羟基的谱带,但核磁共振似乎又不能区分孤立羟基与双生硅羟基。在理论上建模的硅表面,也没有共识发现双生羟基的存在。

V. M. OGENKO^[13]指出,白炭黑双生硅羟基不存在,红外光谱 $3\,745\text{ cm}^{-1}$ 振动峰和核磁共振峰表征表面硅原子与电子配合的变化,可以用来解释硅羟基之间的相互作用。另一方面,

K. S. SMIMOV^[14]运用了分子动力学证明, $3\,745\text{ cm}^{-1}$ 波段是两种物质的叠加,孤立羟基吸收特征峰在 $3\,747\text{ cm}^{-1}$ 处,双生羟基吸收特征峰在 $3\,736\text{ cm}^{-1}$ 处,最大峰的位置根据温度确定。

从以上分析可知:随着处理温度的升高,白炭黑微观结构发生变化,先失去表面物理吸附水,即孤立羟基结合水分子先失去,孤立羟基特征吸收峰显现出来;随着处理温度的进一步升高,白炭黑表面的水分子进一步失去,双生羟基和邻位羟基进一步显现出来;处理温度继续升高,白炭黑表面的羟基缩合失去水分子,形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 网络结构。白炭黑脱水脱羟基化指羟基缩合形成硅氧烷键的过程,如图3所示。据文献^[1]介绍,白炭黑完全脱水温度很难确定,粒径、孔径和孔径形态对水的脱附影响很大。对其他商用沉淀法白炭黑165MP,200MP和250MP经过不同温度处理后的红外光谱分析表明,当试样经过 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理后均能完全失去羟基,形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 网络结构,拉曼

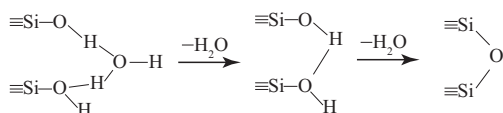


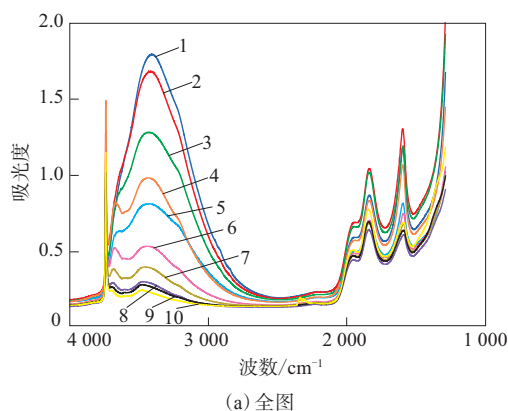
图3 白炭黑表面失去吸附水分子及羟基过程示意

Fig. 3 Process diagram of losing adsorbed water molecules and hydroxyl groups on silica surface

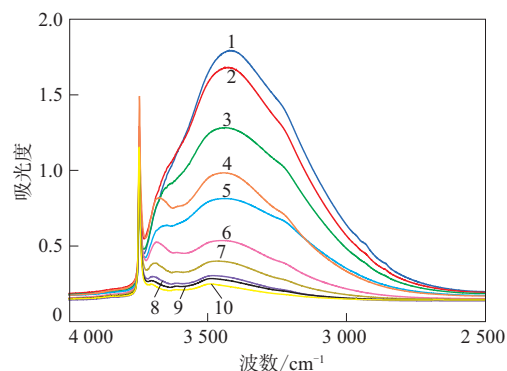
光谱和XRD测试也证实了这一结果。

2.2 气相法白炭黑红外光谱

直接压片气相法白炭黑的红外光谱见图4。



(a) 全图



(b) 局部放大图

1—未热处理;热处理温度/℃: 2—100; 3—200; 4—300; 5—400; 6—500; 7—600; 8—700; 9—800; 10—900。

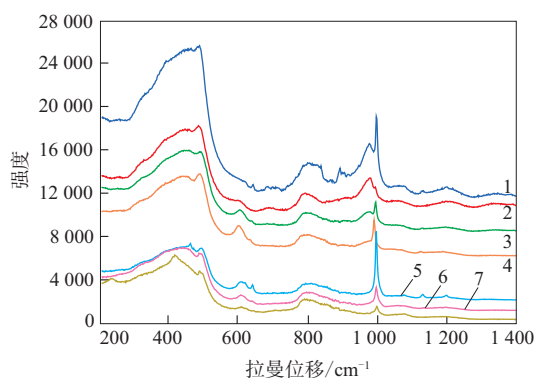
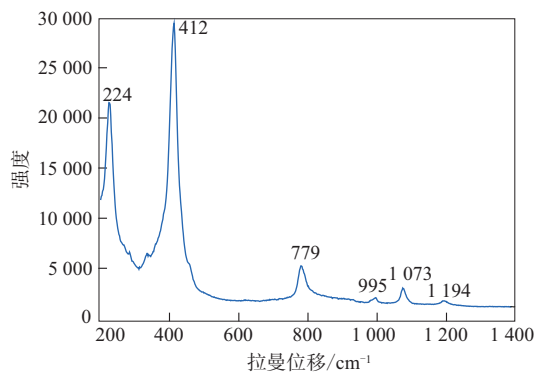
图4 直接压片气相法白炭黑的红外光谱

Fig. 4 Infrared spectrums of fumed silica by direct compression

从图4可以看出:与沉淀法白炭黑不同,气相法白炭黑未热处理时即可观察到孤立羟基,这可能是因为气相法白炭黑表面羟基含量和结合水分子含量相对较小,因此在常温时就可以观察到孤立羟基;随着处理温度的升高,3 400~3 760 cm^{-1} 范围内结合水分子和羟基特征峰强度越来越小,但经过900 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理后,仍然可以观察到3 400~3 760 cm^{-1} 范围内羟基特征峰的存在,可见气相法白炭黑表面的羟基并不容易失去。

2.3 拉曼光谱和XRD测试结果

沉淀法白炭黑不同温度处理后的拉曼光谱见图5。

(a) 未热处理及200~900 $^{\circ}\text{C}$ 热处理(b) 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 热处理

1—未热处理;热处理温度/℃: 2—200; 3—400; 4—600; 5—700; 6—800; 7—900。

图5 沉淀法白炭黑的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectrums of precipitated silica

从图5可以看出:不同温度处理后沉淀法白炭黑的拉曼光谱变化一致,439 cm^{-1} 处主要特征峰归属为R band,主要表征Si—O—Si中氧原子的弯曲振动,用于研究网络结构;800 cm^{-1} 附近特征峰归属为D1,表征四元环的呼吸振动,489和604 cm^{-1} 处特征峰归属为D2,表征三元环的呼吸振动,D1和D2分别用于研究四元环和三元环的稳定性^[15];1 000 cm^{-1} 附近特征峰为硅羟基振动峰;随着处理温度的升高,各特征峰强度变化非常明显,未经热处理的白炭黑特征峰比较宽,且出现裂分,经过高温处理后,白炭黑特征峰变得比较尖锐,700 $^{\circ}\text{C}$ 处理后1 000 cm^{-1} 附近特征峰强度最大,然后减小,推测700 $^{\circ}\text{C}$ 处理后白炭黑表面水分子几乎全部失去,所有羟基裸露表面,羟基含量较大。这与红外光

谱测试结果一致,试样经过高温处理后,白炭黑表面的物理吸附水分子脱去,羟基逐渐裸露在表面,随着温度进一步升高,发生脱羟基缩合反应,羟基含量减小,当试样经过1 000 °C处理时,412 cm^{-1} 处特征峰变得尖锐,白炭黑表面完全失去羟基,形成Si—O—Si网络结构。

气相法白炭黑及其高温热处理后的拉曼光谱见图6。

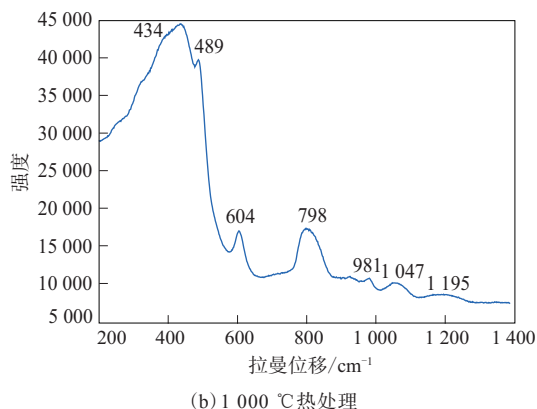
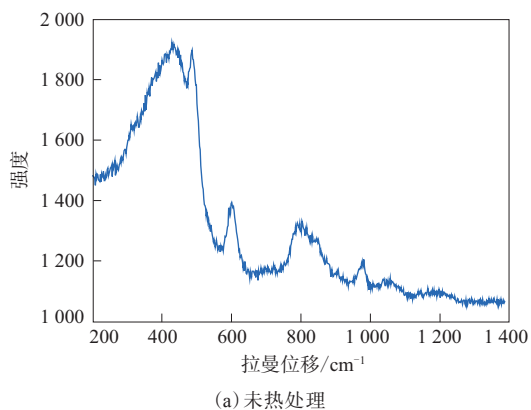
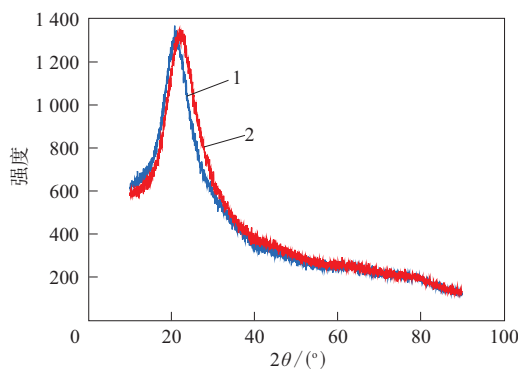


图6 气相法白炭黑的拉曼光谱

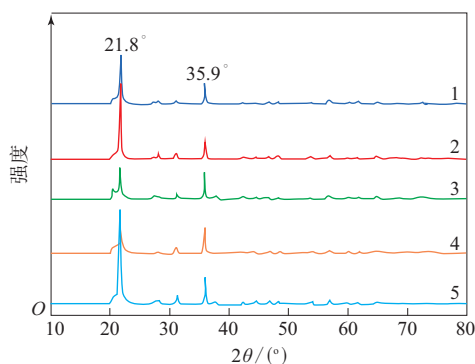
Fig. 6 Raman spectrums of fumed silica

从图6可以明显看出:热处理对气相法白炭黑的微观结构影响不明显;与沉淀法白炭黑相比,气相法白炭黑1 000 cm^{-1} 附近羟基特征峰强度明显较小,489和604 cm^{-1} 处D2特征峰强度较大,气相法白炭黑表面的总羟基含量相对较低,三元环的呼吸振动明显。

为了进一步验证经过高温处理后白炭黑的表面状态,将沉淀法白炭黑115MP, 1165MP, 165MP, 200MP和250MP压片,1 000 °C灼烧后进行XRD测试,结果见图7。



(a) 115MP



1—115MP;2—1165MP;3—165MP;4—200MP;5—250MP。

(b) 1 000 °C热处理

图7 沉淀法白炭黑的XRD测试结果

Fig. 7 XRD test results of precipitated silica

从图7可以看出,热处理后白炭黑由非晶态二氧化硅转变为结晶态二氧化硅,2 θ (衍射角)为21.8°和35.9°处的衍射峰主要表征方石英(四方晶系),其晶胞参数为: $a=0.497\text{ nm}$, $b=0.497\text{ nm}$, $c=0.693\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

3 结论

通过红外光谱和拉曼光谱法分析了沉淀法白炭黑和气相法白炭黑的微观结构。结果表明:未经热处理的沉淀法白炭黑表面覆盖结合水分子,经过高温处理后,白炭黑表面的结合水分子失去,羟基特征峰显现出来,尤其是孤立羟基特征峰明显增强,经600~700 °C热处理后,白炭黑的孤立羟基特征峰强度相对较大;气相法白炭黑未经热处理时即可观察到孤立羟基,不易吸湿,随着处理温度的升高,与沉淀法白炭黑变化趋势一样,气相法白炭黑表面结合水分子失去,羟基发生缩合,

3 400~3 760 cm^{-1} 处结合水分子和羟基特征峰强度越来越小;经过1 000 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理后,沉淀法白炭黑表面完全失去羟基,形成结晶型Si—O—Si网络结构,而气相法白炭黑表面羟基仍然存在,未能形成结晶性二氧化硅。

参考文献:

- [1] 胡冬,方明,张琪,等. 纳米白炭黑的制备及改性[J]. 中国资源综合利用,2020,38(11):14-16.
HU D, FANG M, ZHANG Q, et al. Preparation and modification of nano silica[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(11):14-16.
- [2] 苏博文. 铜冶炼渣中二氧化硅的分离及制备白炭黑研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- [3] 陆越. 高硅渣烧结法制备白炭黑工艺研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2020.
- [4] 王兵辉,王魁业,熊玉竹. 有机湿法改性白炭黑对天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67(11):803-811.
WANG B H, WANG K Y, XIONG Y Z. Effect of silica modified by organic wet process on properties of NR composites[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(11):803-811.
- [5] 何晓庆,张雪萍,钱真,等. 气相法白炭黑与炭黑配比对氢化丁腈橡胶性能的影响[J]. 有机硅材料, 2021, 35(1):30-34, 56.
HE X Q, ZHANG X P, QIAN Z, et al. Effect of fumed silica/carbon black filler ratios on the properties of reinforced HNBR[J]. Silicone Material, 2021, 35(1):30-34, 56.
- [6] 文华银,张文焕,刘涛,等. 白炭黑粒子对三元乙丙橡胶硫化性能、黏弹性及泡孔结构的影响[J]. 材料工程, 2021, 49(3):100-106.
WEN H Y, ZHANG W H, LIU T, et al. Effect of silica particles on vulcanization performance, viscoelasticity and cell structure of EPDM[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(3):100-106.
- [7] 王帅. 喷雾碳化法白炭黑在硅橡胶中的应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [8] VANSANT E F, VOORT P V D, VRANCKEN K C. Characterization and chemical modification of the silica surface[M]. Amsterdam: ELSEVIER Science B. V, 1995.
- [9] PERI J B, HENSLEY A L. The surface structure of silica gel[J]. Journal of Physical Chemistry, 1968, 72(8):2926-2933.
- [10] CAUWELAERT F H V, JACOBS P A, UYTTERHOEVEN J B. Identification of the A-type hydroxyls on silica surfaces[J]. Journal of Physical Chemistry, 1972, 76(10):1434-1439.
- [11] MORROW B A, CODY I A. Infrared spectra of the isolated hydroxyl groups on silica[J]. Journal of Physical Chemistry, 1973, 77(11):1465-1469.
- [12] HOFFMANN P, KNÖZINGER E. Novel aspects of mid and far IR Fourier spectroscopy applied to surface and adsorption studies on SiO_2 [J]. Surface Science, 1987, 188(1-2):181-198.
- [13] OGENKO V M. Chemical physics of dispersed material surfaces[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1993, 50:103-113.
- [14] SMIMOV K S. Vibrational spectrum of the geminal hydroxyl groups on a silica surface[J]. Vibrational Spectroscopy, 1993(4):255-259.
- [15] ALESSI A, AGNELLO S, BUSCARINO G, et al. Raman and IR investigation of silica nanoparticles structure[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 362:20-24.

收稿日期:2022-03-01

Study on Microstructure of Silica by Infrared Spectrum and Raman Spectrum

CAO Cuiling^{1,2}, JIANG Huabo¹

[1. Zhuoyuetai Precision (Qingdao) Technology Co., Ltd, Qingdao 266043, China; 2. Qingdao Superlative Innovative Technology Co., Ltd, Qingdao 266043, China]

Abstract: The microstructures of the precipitated silica and fumed silica were analyzed by infrared spectrum and Raman spectrum. The results showed that, compared with the fumed silica, the surface hydroxyl content of the precipitated silica was higher, the surface of the precipitated silica without heat treatment was covered by bound water molecules, and with the increase of treatment temperature, the water molecules bound to the hydroxyl groups on the surface of the precipitated silica were removed, and then the hydroxyl group condensation reaction occurred, until finally all the hydroxyl groups were lost, and a Si—O—Si network structure was formed. On the other hand, the existence of the hydroxyl groups could be clearly observed on the surface of the fumed silica without heat treatment, and the treatment temperature had no obvious effect on the structure of the fumed silica. This might be attributed to the different manufacturing process of the precipitated silica and fumed silica.

Key words: precipitated silica; fumed silica; infrared spectrum; Raman spectrum; microstructure; hydroxyl